

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## End of Result Set

☐ Generate CollectionCited in  
IPS #4

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jul 19, 1979

DERWENT-ACC-NO: 1979-54633B

DERWENT-WEEK: 197930

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Spherical silica hydrogel prodn. - by mixing acid and alkali silicate soln. and spray drying with ageing in water before isolation to avoid contamination

INVENTOR: KONDO, S

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

GRACE &amp; CO W R

GRAC

PRIORITY-DATA:

1967DE-1667078

October 31, 1967

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

DE 1667078 B

July 19, 1979

N/A

000

N/A

INT-CL (IPC): C01B 33/16

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1667078B

BASIC-ABSTRACT:

Prod'n. of spherical silica hydrogels involves mixing an acid or a mixt. of an acid and a metal salt with an alkali silicate soln. under pressure and then immediately spraying into a gas atmos., in which the hydrosol mixt. gels in flight, the spherical particles being taken up in water and then isolated. The novel feature is that the particles are aged in the water before isolation. The particles are pref. aged 1-10 hrs. in water at pH max. 7. The hydrogels are free from (in)organic impurities and the use of organic solvents, with the associated fire and health hazards, is avoided. The gels obtd. are at least as good as the JIS gel type A or B. They have a dia. of under 0.1-5mm. and an adsorption capacity of 100%.

TITLE-TERMS: SPHERE SILICA HYDROGEL PRODUCE MIX ACID ALKALI SILICATE SOLUTION  
SPRAY DRY AGE WATER ISOLATE AVOID CONTAMINATE

DERWENT-CLASS: E36

CPI-CODES: E31-P03;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C800 C108 C803 C802 C807 C805 C804 B720 B831 B114

B702 N000 N040 M720 R032 R035 R036 M411 M902

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j

C 01 b, 33/16

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

12 g, 5/01

12 i, 33/16

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1667 078

Aktenzeichen: P 16 67 078.3 (G 51494)

Anmeldetag: 31. Oktober 1967

Offenlegungstag: 27. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Oxydgelen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: W. R. Grace & Co., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Uexküll, J.-D. Frhr. v., Dr. rer. nat., Patentanwalt, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Kondo, Seiichi, Dr., Osaka (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 5. 12. 1969

ORIGINAL INSPECTED

5.71 109 822/1842

5/90

Verfahren zur Herstellung von  
kugelförmigen Oxydgelen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Hydrogelen.

Bislang war es üblich, kugelförmige Kieselsäuregele dadurch herzustellen, daß man ein Kieselsäurehydrosol in eine Flüssigkeit eintropfte, beispielsweise in eine organische Lösung, wobei die erhaltenen kugelförmigen Hydrosole in dieser Flüssigkeit suspendiert sind und aufgrund des Einflusses des pH-Wertes des Hydrosols, der Temperatur dieser Flüssigkeit, des Gelösten in dieser Flüssigkeit und des Gelösten selbst, wie einem Aluminiumsalz, in diesen Hydrosolen umgewandelt werden, worauf die derart erhaltenen kugelförmigen Hydrogele anschließend gewaschen und getrocknet werden, so daß man kugelförmige Gele erhält.

Durch dieses Verfahren ist es jedoch praktisch unmöglich, die organische Flüssigkeit oder das organische Lösungsmittel von den kugelförmigen Gelen abzutrennen, so daß

die verunreinigt und verfärbt oder geschwärzt sind. Durch den Einsatz dieser kugelförmigen Gele werden auch die durch dieses Gel getrockneten Substanzen verunreinigt und ferner verursachen gegebenenfalls in der Lösung vorhandenen Metallionen, wie Aluminiumionen, eine verstärkte Acidität auf der Oberfläche der Gele. Darüber hinaus ist der Wert für die spezifische Dichte des Hydrosols und des öligen flüssigen Mediums ziemlich gleich, so daß die Hydrosole und die Hydrogele sowie das Öl und die Hydrosole miteinander in Berührung stehen und sich miteinander vermischen, so daß man nur unter großen Schwierigkeiten gleichmäßige Zusammensetzungen erhält.

Darüber hinaus muß man bei der Herstellung von kugelförmigen Gelen, die in einem öligen Medium geliert werden müssen, erhebliche Einschränkungen wegen der physikalischen Bedingungen des eingesetzten Rohmaterials machen, und zwar hinsichtlich Konzentration und Temperatur sowie bezüglich des Mischverhältnisses derartiger Rohstoffe, wodurch die Herstellung von hochqualifizierten Gelen unmöglich wird.

Zusätzlich zu diesen zahlreichen unerwünschten Nachteilen der bekannten Verfahren gehört die Verwendung einer öligen Lösung, die das Verfahren erheblich kompliziert und große Sorgfalt erfordert, da mit brennbaren oder gesundheits-schädlichen Stoffen gearbeitet wird.

Die vorliegende Erfindung hat sich nun die Aufgabe gestellt, in Verfahren vorzuschlagen, bei dem keine organische Lösung verwendet werden muß, so daß die obigen Nachteile der bislang bekannten Verfahren überwunden werden.

Bei Durchführung der Erfindung wird eine Säure mit einer gegebenen Konzentration von beispielsweise einer Normalität von 2 bis 20 oder eine Mischung dieser Säure mit einem Metallsalz, und eine Lösung eines nichtmetallischen schwach sauren Alkalisalzes in beliebiger Konzentration zusammen unter hohem Druck in eine Mischvorrichtung gegeben (z.B. eine doppelte Zylinderdüse aus einem säure- und alkali-festen Material) und sofort miteinander gemischt, worauf die Mischung aus der Düse in die Luft (oder in eine andere Gasatmosphäre) gesprüht wird, wo sie kugelförmige Teilchen eines Hydrogels bildet. Die Teilchen fallen in ein Gefäß mit angesäuertem Wasser mit einem entsprechenden pH-Wert, wo die Teilchen gesammelt werden.

Der pH-Wert der ausgespritzten oder ausgesprühten Mischung kann durch entsprechende Änderung des Verhältnisses der Mengen dieser beiden Lösungen eingestellt werden. Darüber hinaus kann die Temperatur des Hydrosols etwas gegenüber der der beiden Lösungen vor dem Mischen gesteigert werden, und zwar auf eine angemessene Temperatur, wodurch man die Temperatur dieser beiden Lösungen kontrollieren kann. Dem-

zufolge wird in Hydrosol mit gleichmäßiger Zusammensetzung erhalten, wobei die für die Gellierung des Hydrosols erforderliche Zeit in einem Bereich zwischen sofort und 10 Sekunden eingehalten werden kann, indem man die Temperaturen der beiden Lösungen und deren Verhältnis regelt. Der tatsächliche Flugweg (oder Sprühweg) von 5 bis 30 Meter und die zum Herunterfallen der Gele erforderliche Zeit (von etwa 2 bis 10 Sekunden) und das Ausmaß des Bereiches, wo das Gel hinfällt, sowie der Durchmesser des kugelförmigen Hydrogels und dessen Verteilung, kann durch geeignete Auswahl der Form der Düse, durch das Hervorragen oder Überstehen der Düsenöffnung und den Druck, mit welchem die Lösungen in die Vorrichtung geführt werden, reguliert werden. Es werden keine nachteiligen Wirkungen, wie Austrocknen der Oberfläche, auf den kugelförmigen Hydrogelen aufgrund der Fortbewegung in Luft oder Gas beobachtet, da diese Hydrogele sofort in Wasser absinken. Die Möglichkeit etwaiger nachteiliger Störungen kann noch wirksamer durch eine genaue Auswahl der Art und der Temperatur der gasförmigen Atmosphäre beeinflusst werden.

Die derart erhaltenen Hydrogele werden dann gealtert, gewaschen, getrocknet und in kugelförmige Gele umgewandelt. Die so erhaltenen kugelförmigen Gele sind gleich oder besser als Gel Typ A oder Gel Typ B nach japanischem Industriestandard und enthalten keine organischen oder anorganischen

BAD ORIGINAL

109822/1842

Verunreinigungen. Die kugelförmigen Gele haben einen Durchmesser von etwa weniger als 0,1 bis 5 mm und besitzen eine Adsorptionskapazität von 100 %.

#### Beispiel 1

Eine 3-normale verdünnte Schwefelsäure wurde unter einem Druck von  $1 \text{ kg/cm}^2$  bei  $20^\circ \text{C}$  und eine 2-normale Natrium-silikatlösung wurde unter einem konstanten Druck von  $5 \text{ kg/cm}^2$  bei  $20^\circ \text{C}$  in eine konzentrische Doppelzylinderdüse mit einem Düsendurchmesser von 4 mm eingegeben. Die Temperatur der Mischung beträgt  $42^\circ \text{C}$  und die Durchsatzgeschwindigkeit wurde auf 3 l/min eingestellt. Der pH-Wert betrug 8 oder 9; man benötigte etwa 1 Sekunde, damit die Lösung gelierte. Dieses bedeutete, daß der Flugweg 7 m betragen mußte. An der Stelle, wo die Gele herunterfallen, wurde ein Behälter mit einem Durchmesser von 1,5 m mit angesäuertem Wasser vom pH 2 aufgestellt, um die Gele aufzufangen.

Die derart erhaltenen Hydrogele hatten eine gleichmäßige Zusammensetzung, waren transparent und besaßen einen Durchmesser von 6 bis 1 mm. Ausgezeichnete kugelförmige Gele, die farblos und transparent waren, und einen Durchmesser von 0,5 bis 3 mm hatten, wurden erhalten, indem man die Hydrogele aalterte, wusch und trocknete. Die Adsorptionskapazität der Gele beträgt  $110 \text{ mg H}_2\text{O/g SiO}_2$  bei 20%iger relativer Luftfeuchte bzw.  $330 \text{ mg H}_2\text{O/g SiO}_2$  bei 90%iger relativer Luftfeuchte. Dies entspricht den Anforderungen



nach japanischem Industriestandard. Die chemische Zusammensetzung dieser kugelförmigen Gele entsprach nahezu reiner Kieselsäure aus mehr als 99,8 %  $\text{SiO}_2$  nach Aktivierung. Die Volumenverringerung während der Aktivierung betrug etwa 7 %, was im wesentlichen auf Wasserverlust beruhte. Wenn man diese Gele in Luft auf 100 bis 400°C erwärmt, verformen sie sich nicht so wie die nach bekannten Verfahren hergestellten kugelförmigen Gele.

### Beispiel 2

Es wurde nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1 gearbeitet; der Wasserbehälter zur Aufnahme der Gele enthielt Wasser mit einem pH-Wert von 7. Die kugelförmigen Gele hatten Eigenschaften, die einem als Adsorptionsmittel geeigneten Kiesel säuregel Typ B nach japanischem Industriestandard entsprachen; die Adsorptionseigenschaften betrugen 50 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{g SiO}_2$  bei 20%iger relativer Luftfeuchte und 600 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{g SiO}_2$  bei 90%iger relativer Luftfeuchte.

### Beispiel 3

Eine 2- bis 4-normale Schwefelsäure wurde unter konstantem Druck zwischen 2 und 5  $\text{kg}/\text{cm}^2$  zusammen mit einer 3- bis 5-normalen Natriumsilikatlösung ebenfalls unter einem Druck von 2 bis 5  $\text{kg}/\text{cm}^2$  in eine konzentrische Doppelzylinderdüse geführt. Die Temperatur der Mischung lag bei etwa 40°C, während die Durchflußgeschwindigkeit der Mischung auf 2 bis 4  $\text{l}/\text{min}$  eingestellt wurde.

Der pH-Wert lag zwischen 4 und 6; man benötigte 0,5 bis 1 Sekund zur Uli rung der Lösung, was einem Flugweg von 2 bis 5 m entsprach. Der pH-Wert des die herabfallenden kugelförmigen Kieselsäurehydrogelteilchen aufnehmenden Wassers im Behälter entsprach etwa dem der Hydrogele.

Die herabgefallenen Hydrogele wurden 1 bis 10 Stunden bei entsprechender Temperatur in Wasser aufbewahrt, das etwa den gleichen pH-Wert wie das Wasser in dem Behälter aufwies; anschließend wurde mit Wasser gewaschen. Der pH-Wert des Waschwassers entsprach zuerst dem des Wassers im Behälter und wurde anschließend auf einen gewünschten Wert zwischen 2 und 11 eingestellt. Nach dem Waschen wurden die Hydrogele getrocknet und kugelförmige Gele erhalten. Wenn der pH-Wert des Waschwassers am Ende des Waschens etwa einen Wert von 3 hat, so entspricht die Adsorptionseigenschaft des erhaltenen Kieselsäuregels den Eigenschaften eines Silikagels Typ A gemäß japanischer Industrienorm. Bei einem pH-Wert von 10 entsprechen die Adsorptionseigenschaften denen eines Kieselsäuregels Typ B nach japanischer Industrienorm.

ue:cm

109822/1842

BAD ORIGINAL

W.R.Grac & Co.

New York, N.Y./V.St.A.

Hamburg, den 30. Oktober 1967

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Hydrogele, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Säure oder eine Mischung einer Säure und eines Metallsalzes, und eine wässrige Lösung eines Alkalisalzes einer nicht-metallischen schwachen Säure zusammen unter Druck in eine Mischvorrichtung gibt, diese sofort in dieser mischt und die erhaltene Mischung in eine Gasatmosphäre ausspritzt, so daß die ausgespritzte Mischung des Hydrosols während der Flugzeit durch die Gasatmosphäre gelatiniert, worauf man die derart erhaltenen kugelförmigen Hydrogelteilchen in einem Gefäß mit angesäuertem Wasser aufnimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 2 bis 10 Sekunden durch die Atmosphäre gespritzt wird.

ue:cm